

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representation of  
The original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

16/05 '03 PE 15:12 FAX +358 9 61535111

FORSSEN SALOMAA

→→→ EPO VIRASTO

077

D7



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



Veröffentlichungsnummer: **0 467 039 B1**

12

## EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

- 13 Veröffentlichungstag der Patentschrift: 09.08.95 51 Int. Cl.<sup>8</sup>: **B32B 27/34, A22C 13/00, B65D 65/40**  
21 Anmeldenummer: 91108077.8  
22 Anmeldetag: 18.05.91

16 Mehrschichtige, schlauchförmige Verpackungshülle.

- 17 Priorität: 26.05.90 DE 4017046  
18 Veröffentlichungstag der Anmeldung: 22.01.92 Patentblatt 92/04  
19 Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung: 09.08.95 Patentblatt 95/32  
20 Benannte Vertragsstaaten: AT BE CH DE DK ES FR GB IT LI NL SE  
23 Entgegenhaltungen:  
EP-A- 0 183 612 EP-A- 0 264 269  
EP-A- 0 318 964 DE-A- 2 926 439  
DE-A- 3 212 343 US-A- 4 394 485  
US-A- 4 888 223

29 Patentinhaber: HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT

D-65926 Frankfurt am Main (DE)

72 Erfinder: Stenger, Karl  
Breslauer Strasse 22  
W-6220 Rüdeshelm (DE)  
Erfinder: Saal, Marlene  
Buchenweg 7  
W-6501 Heidesheim (DE)

EP 0 467 039 B1

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Rank Xerox (UK) Business Services  
(D. 10/3.89/3.3.3)

## EP 0 467 039 B1

## Beschreibung

Die Erfindung bezieht sich auf eine mehrschichtige, schlauchförmige Verpackungshülle für pastöses Füllgut, insbesondere auf eine künstliche Wursthülle, auf Basis von Polyamid.

5 Hüllen auf Basis von Polyamid werden in zunehmendem Maße zur Verpackung von Lebensmitteln, insbesondere als künstliche Wursthüllen, eingesetzt. Für diesen Zweck wird für verschiedene Wursttypen ein Hüllenmaterial verlangt, das eine niedrige Wasserdampfdurchlässigkeit aufweist, so daß der Gewichtsverlust beim Lagern der Wurst infolge Wasserabgabe der Wurstmasse möglichst gering bleibt. Die Wurst zeigt dann auch nach längerer Lagerung eine faltentfreie, eng anliegende Hülle, zwischen der Wurstmasse und der Hülleninnenseite entstehen keine Zwischenräume, die zu Geleeabsatz der Wurstmasse führen. Für diesen Zweck ist es bekannt, die Polyamidschicht mit einer Polymerschicht zu kombinieren, welche eine niedrigere Wasserdampfdurchlässigkeit als die Polyamidschicht aufweist. Für andere Lebensmittel ist dagegen die Sauerstoffdurchlässigkeit dieser Verbundfolien noch zu hoch. Wurstmasse vom Leberwursttyp verfaßt sich durch Sauerstoffzutritt, so daß diese Hüllen für diese Wursttypen nicht geeignet sind. Zur Herabsetzung der Sauerstoffdurchlässigkeit ist deshalb in der Polyamidfolie zusätzlich eine Sauerstoffbarrierschicht erforderlich.

Die EP-A-0 305 959 beschreibt eine mehrschichtige Polyamidfolie, die z.B. in Form eines heißsiegalfähigen Beutels zur Verpackung von Fleisch und Geflügel vorgesehen ist. Sie besteht aus einer Barrierschicht für Sauerstoff aus einem amorphen teilaromatischen Copolyamid (PA 6/6T), welches aus Einheiten von Hexamethyldiamin, Terephthalsäure und Isophthalsäure besteht. Diese Copolyamidschicht bildet die Kernschicht der Folie. Sie ist beidseitig von Polyolefinschichten umgeben, welche eine Wasserdampfsperre bilden, wobei die innere Polyolefinschicht den Austritt von Feuchtigkeit aus dem verpackten Lebensmittel in die Kernschicht aus Copolyamid verhindern soll. Polyolefinschichten sind jedoch als Innenseiten von Wursthüllen von Nachteil, denn sie führen zu einer unzureichenden Haftung zwischen Wurstmasse und WursthüllenInnenwand und fördern den Geleeabsatz.

Dieses Problem hatte bereits die EP-A-0 127 286 (= US-A-4,608,922) zu lösen versucht. Dort wurde vorgeschlagen, für die Innenseite einer mehrschichtigen Polyamidfolie ein Ionomer vorzusehen und die Innenseite mit ionisierender Strahlung zu behandeln. Die DE-A-38 18 942 (= US-A-4,888,223) gibt bei einer mehrschichtigen Polyamidhülle zur Vermeidung der Faltenbildung die Lehre, die innenseitige Schicht aus Polyolefinharz mit Koronaentladung zu behandeln und gegebenenfalls mit Stärkepulver zu bestreuen. Diese Vorschläge zeigen somit den Nachteil, daß zur Verhinderung von Faltenbildung und Geleeabsatz zwischen Wurstmasse und Hülleninnenseite eine zusätzliche Vorbehandlung der Hülle auf ihrer Innenseite erforderlich ist.

Der vorliegenden Erfindung liegt somit die Aufgabe zugrunde, eine schlauchförmige Verpackungshülle auf Basis von Polyamid anzugeben, welche nach dem Füllen an dem umhüllten Füllgut, insbesondere Wurstmasse, haften bleibt. Die Hülle soll sich problemlos als künstliche Wursthülle, insbesondere für Koch- und Brühwurst, einsetzen lassen. Sie soll eine gegenüber Wasserdampf und Luftsauerstoff verringerte Durchlässigkeit aufweisen. Würste mit dieser Umhüllung sollen selbst nach 4- bis 6-wöchiger Lagerzeit keinen merklichen Feuchtigkeitsverlust zeigen, der sich in einer Abnahme des Gewichts der Wurst und durch faltiges Aussehen bemerkbar macht, noch soll sich durch Abstellen der Hülle von der Wurstmasse zwischen Hüllenwand und Wurstmasse Gelee absetzen. Die Hülle soll auch zur sauerstoffdichten Verpackung von luftempfindlichen Gütern, wie z.B. Wurstmassen vom Leberwursttyp, geeignet sein, so daß sie sich während der Lagerzeit nicht verändern, insbesondere nicht in unansehnlicher Weise verfärben.

Diese Aufgabe wird gelöst durch die in Anspruch 1 angegebene Verpackungshülle. Die abhängigen Ansprüche geben zweckmäßige Weiterbildungen der Hülle an.

Die Hülle zeigt eine für mehrschichtige Verpackungshüllen aus Polyamid mit guten Barriereigenschaften vergleichsweise dünne Wandstärke. Sie liegt vorzugsweise bei maximal etwa 80, insbesondere maximal 45 Mikrometer. Die Untergrenze liegt bei etwa 30 Mikrometer. Das Schlauchkaliber wird dem Verwendungszweck entsprechend angepaßt. Bei Verwendung der Hülle für Koch- und Brühwürste beträgt das Schlauchkaliber im allgemeinen 30 bis 160, insbesondere 40 bis 135 mm.

Die Verpackungshülle besteht aus wenigstens drei Schichten, nämlich einer äußeren, einer mittleren und einer inneren Schicht, wobei die äußere und die innere Schicht aus Polyamiden und die mittlere Schicht aus einer Polymermischung mit Polyolefin besteht.

Die äußere Schicht hat gewöhnlich die größte Dicke im Vergleich mit den beiden anderen Schichten. Die Dicke beträgt im allgemeinen 14 bis 48 µm bei einer Gesamtdicke der Folie von 30 bis 60 µm. Diese Schicht kann deshalb im allgemeinen als die eigentliche Trägerschicht der mehrschichtigen Hülle betrachtet werden. Gewöhnlich ist sie aus einer einzigen Schicht aufgebaut. Sie zeigt eine vergleichsweise hohe Wasseraufnahmefähigkeit.

## EP 0 467 039 B1

Die äußere Schicht nimmt beim Brühen oder Kochen der Wurst Wasser auf, welches beim anschließenden Abkühlen und Lagern der Wurst wieder abgegeben wird. Dadurch schrumpft die äußere Schicht beim Trocknen, so daß die Wursthülle an der abgekühlten Wurst eng und fettfrei anliegt. Da die Hülle durch die mittlere Schicht praktisch wasserdicht und wasserdampfdurchlässig ist, kann die äußere Schicht auch

keine Feuchtigkeit aus der Wurstmasse aufnehmen.

Die äußere Schicht besteht im wesentlichen aus einem aliphatischen Polyamid, aliphatischem Copolyamid oder einer Polymermischung aus wenigstens einer dieser Verbindungen.

Das aliphatische Polyamid ist ein Homopolykondensat aus aliphatischen primären Diaminen, insbesondere mit 4 bis 8 C-Atomen, und aliphatischen Dicarbonsäuren, insbesondere mit 4 bis 10 C-Atomen oder ein Homopolymerisat von Omega-Aminocarbonsäuren mit 6 bis 12 C-Atomen oder deren Lactame. Das aliphatische Copolyamid enthält die gleichen Einheiten und ist z.B. ein Polymeres auf Basis von einem oder verschiedenen aliphatischen Diaminen und einer oder verschiedenen aliphatischen Dicarbonsäuren und/oder einem oder verschiedenen Omega-Aminocarbonsäuren bzw. deren Lactame. Beispiele für geeignete Dicarbonsäuren sind Adipinsäure, Azelainsäure, Sebazinsäure und Dodecandicarbonsäure, geeignete Diamine sind Tetra-, Penta-, Hexa- und Octamethyldiamin, besonders bevorzugt ist Hexamethyldiamin. Ein Beispiel für Omega-Aminocarbonsäuren ist 11-Aminoundecansäure, Beispiele für Lactame sind Epsilon-Caprolactam und Omega-Laurilactam. Besonders bevorzugte aliphatische Polyamide sind Polycaprolactam (PA 6) und Polyhexamethylenadipinamid (PA 66) oder Mischungen aus diesen Polyamiden. Das aliphatische Copolyamid enthält verschiedene der genannten Einheiten. Ein bevorzugtes aliphatisches Copolyamid besteht aus Caprolactam-, Hexamethyldiamin- und Adipinsäureeinheiten (PA 6/66).

Die äußere Schicht der schlauchförmigen Verpackungshülle zeigt eine höhere Wasseraufnahmefähigkeit als die mittlere Schicht und in bevorzugter Ausführungsform auch als die innere Schicht, so daß sie sich als Wursthülle vor dem Füllvorgang gut wässern läßt und die erforderliche Geschmeidigkeit zeigt. Die mittlere Schicht mit der verringerten Wasseraufnahmefähigkeit verstärkt dagegen die Barriereigenschaften der inneren Schicht. Besonders geeignet für die äußere Schicht sind deshalb PA 6 und PA 66, die auch in Mischung mit anderen wasseraufnahmefähigen Polymeren, auch mit Polyester, vorliegen. Durch den Zusatz von Polyester wird die biaxiale Streckung des Schlauches erleichtert, d.h. die erforderliche Reckkraft wird überraschenderweise herabgesetzt, und auch die Festigkeit der Hülle wird insgesamt erhöht.

Polyester sind bekanntlich Kondensationsprodukte von Diolen und aromatischen Dicarbonsäuren, insbesondere Terephthalsäure und gegebenenfalls zusätzlich Isophthalsäure. In geringem Umfang kann der Polyester mit aliphatischen Dicarbonsäuren, wie z.B. Adipinsäure, modifiziert sein. Die Diole sind insbesondere aliphatische Verbindungen der Formel  $\text{HO}-(\text{CH}_2)_n-\text{OH}$  ( $n=2-8$ ), wie Äthylenglykol, 1,4-Butylenglykol, 1,3-Propylenglykol oder Hexamethylenglykol, und alicyclische Verbindungen wie 1,4-Cyclohexandimethanol. Ganz besonders bevorzugt wird Polybutylenterephthalat in der Polymermischung verwendet. Der Anteil des Polyesters beträgt gewöhnlich 5 bis 15 Gew.-% bezogen auf die Polymermischung der äußeren Schicht der Verpackungshülle.

Es ist im Einzelfall zweckmäßig, die äußere Polyamidschicht durch Zusatz auch von anderen, mit dem Polyamid bzw. mit dem Polyamidgemisch verträglichen Polymeren bis zu einem Anteil von 25 Gew.-% zu modifizieren. Geeignete zusätzliche Polymere sind beispielsweise auch Polyolefine, d.h. Homo- oder Mischpolymere von alpha-Olefinen mit 2 bis 8 C-Atomen, insbesondere Ethylen, Propylen und Butylen, vorzugsweise Polyethylen, insbesondere LDPE und LLDPE, sowie modifizierte Polyolefine mit funktionellen Gruppen, wie sie in der mittleren Schicht als geeignete haftungsvermittelnde Komponente eingesetzt werden, z.B. Polyolefine mit Carboxyl-Function, also Gruppen, die aus Säuren, Estern, Anhydriden und Salzen von Carbonsäuren bestehen. Das Polyolefin und das modifizierte Polyolefin verbessern die Haftung der äußeren Schicht mit der mittleren Schicht und erhöhen die Geschmeidigkeit der Hülle. Sie sind allerdings im allgemeinen maximal nur mit 3 bis 10 Gew.-% in der äußeren Schicht vorhanden, um die Wasseraufnahmefähigkeit und die Festigkeit der äußeren Schicht nicht wesentlich zu beeinträchtigen. Gegebenenfalls enthält die äußere Schicht übliche Additive, z.B. Mattierungsmittel, um den Glanz herabzusetzen. Ferner zeigt die äußere Schicht gute Farbhaftung und läßt sich problemlos vollflächig bedrucken.

Die mittlere Schicht der Verpackungshülle zeigt praktisch keine Wasserdampfdurchlässigkeit und nimmt auch kein Wasser auf. Für diesen Zweck sollte die mittlere Schicht eine Mindestdicke von 2 µm aufweisen. Im allgemeinen ist eine Dicke von 5 bis 25 µm ausreichend, um die bei Wursthüllen für Brüh- und Kochwurst geforderte Wasserdampfdurchlässigkeit zu erreichen.

Die mittlere Schicht besteht aus einem oder mehreren polyolefinischen Verbindungen und einem Mittel, welches die Haftung zwischen den beiden Polyamidschichten und der dazwischen liegenden Polyolefinschicht verbessert. Dieses Mittel ist entweder weitgehend homogen über dem gesamten Querschnitt der mittleren Schicht verteilt oder befindet sich zumindest in den Grenzflächen zu den benachbarten Polyamidschichten. Im ersten Fall ist die mittlere Schicht aus einer einzigen Schicht aufgebaut, im zweiten Fall

## EP 0 467 039 B1

besteht die mittlere Schicht vorzugsweise aus einem Polyolefinkern und jeweils einer Schicht aus Polyolefin/Haftvermittler oder nur Haftvermittler auf den beiden Oberflächen des Polyolefinkerns, so daß sich im ersten Fall eine insgesamt dreischichtige, im zweiten Fall eine insgesamt 5-schichtige Struktur der Hüllenwand ergibt. Im Hinblick auf die angestrebte geringe Gesamtdicke der Schlauchwand von kleiner als 60 µm und dem geringen Schlauchkaliber wird zur Vermeidung von Schwierigkeiten bei der Konstruktion geeigneter Coextrusionsdüsen die dreischichtige Struktur bevorzugt. In der bevorzugten dreischichtigen Ausführungsform wird die haftungsvermittelnde Komponente nicht als eigene Schicht zwischen der mittleren und der äußeren bzw. zwischen der mittleren und der inneren Schicht vorgesehen, vielmehr wird diese Verbindung in die mittlere Schicht eingearbeitet. Dadurch wird die Bindekraft zwischen der mittleren Polyolefinschicht und den angrenzenden Polyamidschichten erhöht, so daß bei der Coextrusion der drei Schichten ein fester Verbund entsteht, der selbst unter Heißwassereinwirkung beim Bräuen der Wurst keine Schichttrennung erfährt.

Der Anteil dieser haftungsvermittelnden Komponente beträgt im allgemeinen 5 bis 50, insbesondere 10 bis 35 Gew.-%, bezogen auf die in der mittleren Schicht vorliegende Polymermischung. Es ist allerdings zu beachten, daß sich die Wasserdampfdurchlässigkeit der mittleren Schicht durch die funktionellen Gruppen des Haftvermittlers im allgemeinen etwas vergrößert, weshalb dieser Zusatz möglichst gering sein sollte. Im allgemeinen sind deshalb 20 bis 25 Gew.-%, bezogen auf die Polymermischung der mittleren Schicht, ausreichend.

Das Polyolefin der mittleren Schicht ist gewöhnlich ein Homopolymeres von Ethylen oder Propylen oder ein Mischpolymeres von linearen Alpha-Olefinen mit 2 bis 8 C-Atomen oder eine Mischung aus diesen Polymeren. Geeignete Mischpolymere sind C<sub>2</sub>/C<sub>3</sub>- und C<sub>2</sub>/C<sub>4</sub>-Copolymere sowie C<sub>2</sub>/C<sub>3</sub>/C<sub>4</sub>-Terpolymere, z.B. eine Mischung aus C<sub>2</sub>/C<sub>4</sub>-Copolymer und C<sub>2</sub>/C<sub>3</sub>/C<sub>4</sub>-Terpolymer.

Die haftungsvermittelnde Komponente ist ein Mittel, wie es zur Herstellung von coextrudierten Verbunden aus polaren und unpolaren Kunststoffen wie Polyamid und Polyolefin bekannt ist. Es besteht gewöhnlich aus einem mit funktionellen Gruppen modifizierten Polyolefinharz, welches aus Ethylen- und/oder Propylen-Einheiten, gegebenenfalls auch noch weiteren linearen Alpha-Olefinen mit 3 bis 10 C-Atomen, aufgebaut ist. Die olefinische Kette gewährleistet die Verträglichkeit mit dem Polyolefin der mittleren Schicht und die Extrudierbarkeit der haftungsvermittelnden Komponente. Die funktionellen Gruppen sind insbesondere Einheiten von Vinylacetat, Vinylalkohol, ethylenisch ungesättigte Carbonsäuren wie Acrylsäure und Methacrylsäure sowie ihre Ester und Salze, insbesondere Na- und Zn-Salze, ferner auch ethylenisch ungesättigte Carbonsäure-Anhydridgruppen. Sie führen zu einer ausreichenden Benetzbarkeit der Polyamid- und der Polyolefinschmelze bei der Coextrusion, so daß ein festhaftender Verbund entsteht.

Geeignete Haftvermittler bestehen insbesondere aus Propolpolymeren, Copolymeren oder Terpolymeren mit Ethylen- oder Propylen-Einheiten mit wenigstens einem Comonomeren aus der Gruppe umfassend (Meth)acrylsäure, (Meth)acrylsäureester (Ester von n-Alkanolen mit 1 bis 8 C-Atomen, z. B. Butylacrylat), Vinylacetat und/oder Maleinsäureanhydrid. Der Anteil der Einheiten mit funktionellen Gruppen beträgt gewöhnlich 3 bis 12 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des haftvermittelnden Polymeren. Zu den modifizierten Polyolefinharzen gehört auch gummi-modifiziertes Polyethylen.

Sofern die Hülle eingefärbt werden soll, ist es zweckmäßig, den Farbstoff oder die Farbpigmente in die Mittelschicht einzuarbeiten, so daß diese mit dem Füllgut nicht in direkten Kontakt treten. Diese Maßnahme hat den Vorteil, daß der Streckprozeß durch die nukleierende Wirkung von Farbpigmenten nicht gestört wird. Ferner hat sich gezeigt, daß sich Farbpigmente in der Mittelschicht besonders leicht und gleichmäßig dispergieren lassen.

Die innere Schicht besteht in einer Ausführungsform aus aliphatischem Polyamid, aliphatischem Copolyamid oder einer Polymermischung aus wenigstens einer dieser Verbindungen. Auch weitere Polymere, z.B. Polyolefine, Polyester oder Ionomere können bis zu einem Anteil von 15 Gew.-% in der inneren Polyamidschicht vorhanden sein. Diese Schicht besteht somit aus einem Polymeren oder einer Polymermischung, wie sie oben bereits für die äußere Schicht beschrieben worden ist. Das aliphatische Polyamid der inneren Schicht zeigt allerdings vorzugsweise eine niedrigere Wasseraufnahmefähigkeit als das aliphatische Polyamid der äußeren Schicht. Für die Innenschicht werden deshalb zweckmäßigerweise aliphatische Polyamide mit relativ langen Methylketten wie z. B. PA 11 oder PA 12 oder Copolyamide mit diesen Einheiten eingesetzt. Durch den Zusatz von Ionomeren zu dem aliphatischen Polyamid läßt sich die Haftung der Innenschicht zur Wurstmasse verbessern. Die Schicht aus aliphatischem Polyamid bzw. Copolyamid verhindert den direkten Kontakt zwischen Polyolefin und Wurstmasse. Die Sauerstoffbarriere-eigenschaft dieser inneren Schicht ist allerdings vergleichsweise gering. Wenn die Hülle eine verringerte Sauerstoffdurchlässigkeit aufweisen soll, besteht die innere Schicht aus einem teilaromatischen Polyamid und/oder teilaromatischem Copolyamid. Das teilaromatische Polyamid bzw. Copolyamid besteht aus aliphatischen und aromatischen Einheiten.

## EP 0 467 039 B1

In einer ersten Ausführungsform des teil aromatischen Polyamids bilden die Diamineinheiten überwiegend oder ausschließlich die aromatischen Einheiten. Beispiele für diese Einheiten sind Xylylendiamin- und Phenylendiamin-Einheiten. Die Dicarbonsäure-Einheiten dieser Ausführungsform sind dagegen überwiegend oder ausschließlich aliphatisch und enthalten gewöhnlich 4 bis 10 C-Atome. Bevorzugte aliphatische Dicarbonsäure-Einheiten sind Sebazinsäure und Azelainsäure, insbesondere Adipinsäure.

In einer zweiten Ausführungsform des teil aromatischen Polyamids bilden die Diamineinheiten überwiegend oder ausschließlich die aliphatischen Einheiten, während die Dicarbonsäure-Einheiten überwiegend oder vollständig aus Resten von aromatischen Dicarbonsäuren, insbesondere Isophthalsäure und Terephthalsäure bestehen. Die aliphatischen Diamineinheiten bestehen gewöhnlich aus 4 bis 8 C-Atomen, vorzugsweise aus Caprolactam- und/oder Hexamethyldiamin-Einheiten. Das bevorzugte teil aromatische Copolyamid der zweiten Ausführungsform besteht aus Caprolactam- und/oder Hexamethyldiamin-Einheiten sowie Terephthalsäure- und/oder Isophthalsäure-Einheiten, es ist insbesondere PA 6/6T.

Die erste Ausführungsform des teil aromatischen Polyamids bzw. Copolyamids enthält gegebenenfalls bis zu 5 Mol-% aliphatische Diamin-Einheiten und bis zu 5 Mol-% aromatische Dicarbonsäure-Einheiten. Ebenso kann die zweite Ausführungsform des teil aromatischen Polyamids bzw. Copolyamids bis zu 5 Mol-% aromatische Diamin-Einheiten und bis zu 5 Mol-% aliphatische Dicarbonsäure-Einheiten enthalten.

Es hat sich allerdings gezeigt, daß Innenschichten aus reinem teil aromatischem Polyamid und/oder reinem teil aromatischem Copolyamid relativ steif und hart sind und dazu führen, daß die aufeinanderliegenden Innenseiten der flachgelegten Hülle zum gegenseitigen Verkleben neigen. Durch die Einwirkung von feuchtem Füllgut besteht zudem die Gefahr, daß dieses Material versprödet.

Es ist deshalb gerade bei Verwendung der Hülle als Wursthülle von Vorteil, wenn die innere Schicht noch zusätzlich aliphatische Polyamide und/oder aliphatische Copolyamide enthält. Insbesondere wenn das teil aromatische Polyamid bzw. Copolyamid aus der genannten zweiten Ausführungsform besteht, liegt das teil aromatische Polyamid in Mischung mit einem gesättigten linearen aliphatischen Polyamid und/oder einem gesättigten linearen aliphatischen Copolyamid vor. Eine Hülle mit einer inneren Schicht aus dieser Polyamidmischung ist außerdem besonders gut biaxial verstretchbar.

Dieses zusätzliche aliphatische Polyamid in der Polymermischung der inneren Schicht besteht aus dem Reaktionsprodukt einer aliphatischen Dicarbonsäure, vorzugsweise mit 4 bis 10 C-Atomen, mit aliphatischen primären Diaminen, vorzugsweise mit 4 bis 8 C-Atomen. Beispiele für geeignete Dicarbonsäuren sind Adipinsäure, Azelainsäure, Sebazinsäure und Dodecandicarbonsäure, geeignete Diamine sind Tetra-, Penta-, Hexa- und Octa-methyldiamin, besonders bevorzugt ist Hexamethyldiamin. Weiterhin kann das zusätzliche aliphatische Polyamid der Polyamidmischung auch aus Einheiten von Omega-Aminocarbonsäuren mit 8 bis 12 C-Atomen oder deren Lactamen aufgebaut sein, beispielsweise von 11-Aminoundecansäure, Epsilon-Caprolactam oder Omega-Laurinlactam. Die aliphatischen Copolyamide in der Mischung mit dem teil aromatischen Polyamid bzw. Copolyamid enthalten verschiedene der genannten Einheiten des aliphatischen Polyamids. Ein bevorzugtes aliphatisches Copolyamid besteht aus Caprolactam-, Hexamethyldiamin- und Adipinsäure-Einheiten. Besonders bevorzugt sind PA 6, PA 66, PA 6/66, PA 11 und PA 12 oder Mischungen dieser Polymeren als zusätzliche Komponente neben dem teil aromatischen Polyamid und/oder Copolyamid in der inneren Schicht.

Der Anteil des teil aromatischen Polyamids und/oder Copolyamids in der inneren Schicht beträgt vorzugsweise 5 bis 85, insbesondere 10 bis 40 Gew.-%, bezogen auf die Polymermischung aus teil aromatischen und aliphatischen Polyamiden und Copolyamiden. In diesem Bereich des Mischungsverhältnisses wird eine geschmeidige und dennoch sauerstoffundurchlässige Innenschicht erzielt. Mit zunehmendem Anteil des teil aromatischen Polyamids/Copolyamids erhöht sich andererseits die Haftung der Wurstmasse an der Hülleninnenwand, so daß durch die Erhöhung des Anteils des teil aromatischen Polyamids/Copolyamids auch in dieser Hinsicht die Hülleneigenschaften variiert werden können.

Die Herstellung der Schlauchhülle erfolgt vorzugsweise durch Coextrusion der die einzelnen Schichten bildenden Polymeren durch eine ringförmige Düse, z.B. mit einer Anlage wie sie in der EP-A-0 305 874 beschrieben ist. Durch die biaxiale Streckung wird die Hülle orientiert und zeigt infolgedessen ausgezeichnete Deformationsbeständigkeit und elastisches Rückdehnungsvermögen. Die Streckung erfolgt bei 70 bis 85 °C in einem Streckverhältnis von 2,4 bis 3,8, jeweils in Längs- und Querrichtung. Das Flächenstreckverhältnis beträgt 7 bis 12. Zur Verbesserung der Dimensionsstabilität wird nach dem Strecken gegebenenfalls eine teilweise oder vollständige Thermofixierung durchgeführt. Diese erfolgt gewöhnlich bei 120 bis 180 °C. Infolge Thermofixierung zeigt die Folie bei Wärmeeinwirkung bis etwa 90 °C nur einen relativ geringen Schrumpf von kleiner als 20, insbesondere kleiner als 15 % in Längs- und Querrichtung.

Die Verpackungshülle läßt sich problemlos zu Wursthüllen verarbeiten. Der Raffvorgang läßt sich überraschenderweise ohne Zusatz von Antiblockmitteln durchführen. Es ist ausreichend, wenn nur die üblichen Raffhilfsmittel wie Paraffinöl und Wasser verwendet werden. Die Raffalten werden nach dem

## EP 0 467 039 B1

Entziffern und Füllen der Hülle vollständig entfernt und sind an der fertiggestellten Wurst nicht mehr erkennbar.

Die Hülle läßt sich prall und faltenfrei mit Wurstmasse ausfüllen, ohne daß durch den Fülldruck unerwünschtes Ausbaulen der Hülle oder Delaminierung der Schichten erfolgt. Selbst bei schweren Würsten mit einem Kaliber von größer als 100 mm und einer Länge von größer als 60 cm ist beim anschließenden Garprozeß auf eine Kerntemperatur von 80 °C keine Bildung von langen Zipfeln, keine birnenförmigen Deformationen und keine "bag-in-bag"-Bildung zu beobachten. Die erhaltenen Würste sind zylinderförmig und zeigen einen gleichförmigen Querschnitt. Aufgrund der hohen Materialfestigkeit und des ausgezeichneten elastischen Rückstellvermögens entfällt ein kostenaufwendiges Abkühlen der Würste in kaltem Wasser. Es genügt ein kurzes, intervallmäßiges Kühlduschen mit nachfolgender Abkühlphase an der Luft.

Aufgrund der erhöhten Wasserdampfbarriere läßt sich eine Brühwurst mit der erfindungsgemäßen Hülle über einen Zeitraum von mindestens 8 Wochen ohne gravierenden Gewichtsverlust und ohne Faltenbildung lagern. Im Falle von Kalbsleberwurstfüllungen tritt im Vergleich zu streckorientierten PA 6-Hüllen (von gleicher Folienstärke) die Vergrauung des Wurstgutes wesentlich später ein, was auf eine verbesserte Sauerstoffbarriere zurückzuführen ist.

Würste mit der erfindungsgemäßen Hülle lassen sich glatt und ohne Einreißen anschneiden. Beim spiralförmigen Abschälen der Hülle tritt keine Schichttrennung ein.

Die Erfindung wird durch die nachfolgenden Beispiele näher erläutert. Prozentangaben sind in Gewichtsprozent.

Beispiel 1

Mittels üblicher Coextrusionstechnik wird über 3 Einschnckenextruder und nachgeschalteter Coextrusions-Runddüse ein 3-schichtiges Rohr vom Aufbau:

Außenschicht: PA 6 (Grilon F 47)  
 30 Mittelschicht: Dryblend aus 80 % HDPE (Lupolen 2441 D)  
 20 % Haftvermittler auf Basis von LLDPE/Methacrylsäure-Copolymer (Flexar OH 002)  
 25 Innenschicht: PA 6 (Grilon F 47)  
 40

mit einem Durchmesser von 23 mm und einer Gesamtwandstärke von 0,35 mm geformt. Die Einzelschichtdicken betragen dabei:

Außenschicht:	220 µm
Mittelschicht:	90 µm
Innenschicht:	40 µm.

50 Dieses Rohr wird mittels IR-Strahlung innerhalb von 2 Sekunden auf Strecktemperatur (etwa 80 °C) gebracht.

Durch Aufbringen eines Drucks von etwa 1 bar ins Innere des erwärmten Rohres wird dieses biaxial um einen Flächenfaktor von 8,6 verstrekt und in einer zweiten Blase thermofixiert, flachgelegt und aufgewickelt.

55 Die Dicke der resultierenden Folie beträgt 40 µm. Eine Bestimmung der Einzelschichtdicken gibt:  
 25 µm Außenschicht  
 10 µm Mittelschicht  
 5 µm Innenschicht.

**EP 0 467 039 B1**

### Beispiel 2

Ein 3-schichtiges Rohr wird analog dem Beispiel 1 mit einem Aufbau von:

5	Außenschicht:	PA 6 (Grilon F 47)
	Mittelschicht:	Dryblend aus 80 % HDPE (Lupolen 2441 D) und 20 % Haftvermittler auf Basis von LLDPE/Meth- acrylsäure-Copolymer (Plexar OH 002)
10		
15	Innenschicht:	Dryblend aus 70 % PA 6 (Grilon F 47) und 30 % PA 6I/6T (Grivory G 21)

hergestellt und ebenso wie im Beispiel 1 zum Schlauch gestreckt und thermofixiert. Die Schichtdickenverteilung entspricht Beispiel 1.

Als Vergleichsbeispiele wurden

25 a) ein einlagiger Schlauch aus einem orientierten Polyamid/Polybutylenterephthalat-Bland (oPAxPBT-Bland) gemäß DE-A-34 38 882,  
b) ein unorientierter einlagiger Glasschlauch aus Polyamid-12 (PA-12) und  
c) eine Mehrschichthülle mit dem Aufbau Polyamid-Haftvermittler-Polyethylen (PA/HV/PE) gemäß DE-A-  
38 18 842  
30 hergestellt.

Tabelle 1 enthält mechanische Kenndaten und die Barriereigenschaften dieser Hüllen. Tabelle 2 zeigt den anwendungstechnischen Vergleich anhand von Fleischwurst- bzw. Leberwurstfüllungen. Die vorteilhaftesten Eigenschaften der erfindungsgemäßen Hüllen zeigten sich insbesondere bei der anwendungstechnischen Beurteilung.



EP 0 467 039 B1

Tabelle 1: Beschreibung mechanischer Kenndaten und Barriereigenschaften

	Wp1) [ $\frac{g}{m^2 \cdot d}$ ] 20 °C/50 % r.f.	q2) [ $\frac{cm^3}{m^2 \cdot bar}$ ] 25 °C/50 % r.f.	Dehngestigkeit1)		Dehngestigkeit		Nicht elastischer Anteil der Teilung nach Folienproben	Haltzeit (nach 11') 60 °C bei 50% r.f.
			längs	quer	längs	quer		
Beispiel 1	5,5	15,7	> 80	> 100	> 80	> 80	0,5	keine mech. Trennung möglich wie Bsp. 1
Beispiel 2	5,7	10,5	> 80	> 100	> 80	> 80	0,5	
poly-ethylen gemäß 335692	12	20	> 100	> 140	> 100	> 60	0,6	
napa 12	7,5	8,4	45-55		100	0,00	1,9	
PA/UV/PE gemäß DE 3816912A1	3,5	35	> 50	> 70	> 50	> 50	5,1	partielle mech. Trennung in zwei Schichten möglich

- 1) Wasserdampfdurchlässigkeit WD, gemessen nach DIN 53 122  
 2) Sauerstoffdurchlässigkeit, gemessen nach DIN 53 380 bei 23 °C und 53 % rel. Feuchte  
 3) DIN 53 455  
 4) durch Aufnahme von Druck-Dehnkurve, wie in DE 32 27 945 beschrieben

EP 0 467 039 B1

Tabelle 2: Anwendungstechnische Beurteilung anhand von Fleischwurst- und Leberwurst/Hollungen in Kaliber 63

Beispiel	Füll- und Brüßprozen	Lagerung nach 12 Wochen 1) Gewichtverlust (%/Woche)	Anschmelz- und Schmelzverhalten	Bräufähigkeit beur- teilt an Fleisch- wurst	Vergrünung 2)
Beispiel 1	A	0	C	Gute Bräufähigkeit, kein Gelberaum	keine Vergrünung
Beispiel 2	A	0	C	wie Bsp. 1	wie Bsp. 1
OPAS-PST-Almond gemäß 2026602	A	0,3	D	wie Bsp. 1	wie Bsp. 1
UEPA 12	A	0,5	D	wie Bsp. 1	wie Bsp. 1
PA/PP/PE gemäß 2026602 DE 3315972A1	B	0	E	Sehr gute Bräufähigkeit, Leberwurst bleibt weiß trotzdem an der Hülle haften, kein Gelberaum	keine Vergrünung nach Zwischlagerung

1) Lagerung bei 4 °C/75 % rel. Feuchte

2) Beurteilung an Leberwurst, gelagert an Licht bei 4 °C/75 % rel. Feuchte über 12 Wochen

Beurteilung Füll- und Brüßprozen A prall und zelluläres Ausfüllen, ohne Ausbeulung und Schichtdeformation  
B prall und zelluläres Ausfüllen mit Neigung zur Bildung von langen Zipfeln und birnenförmiger Deformation

Beurteilung Anschmelz- und Schmelzverhalten

C kontrolliertes Anschmelzen, ohne Glarisse und kontinuierliches, kontrolliertes Abschmelzen ohne Delamination der Schichten möglich  
D kontrolliertes Anschmelzen und kontinuierliches, kontrolliertes Abschmelzen möglich  
E kontrolliertes Anschmelzen mit teilweiser Delamination der Schichten, kontrolliertes und kontinuierliches Abschmelzen nicht möglich, es erfolgt eine Schichtdelamination

## 55 Patentansprüche

1. Mehrschichtige, schlauchförmige Verpackungshülle für pastöses Füllgut auf Basis von Polyamid, dadurch gekennzeichnet, daß sie im wesentlichen aus

## EP 0 487 039 B1

- einer äußeren Schicht auf Basis von aliphatischem Polyamid, aliphatischem Copolyamid oder einer Mischung dieser Polymere,  
• einer mittleren Schicht, die aus Polyolefin, einem Haftvermittler und gegebenenfalls Farbstoff oder Farbpigmenten besteht, wobei der Haftvermittler ein mit funktionellen Gruppen modifiziertes Polyolefinharz ist, und  
• einer inneren Schicht auf Basis von aliphatischen und/oder teilaromatischen Copolyamiden besteht.
2. Hülle nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Polyamid oder Copolyamid der äußeren Schicht aus aliphatischen Dicarbonsäure-Einheiten, bevorzugt solchen mit 4 bis 10 C-Atomen, besonders bevorzugt Adipinsäure-Einheiten, und aliphatischen Diamin-Einheiten, bevorzugt solchen mit 4 bis 8 C-Atomen, besonders bevorzugt Hexamethyldiamin-Einheiten, und/oder aus Einheiten von Omega-Aminocarbonsäuren mit 8 bis 12 C-Atomen oder deren Lactamen, besonders bevorzugt 11-Amino-undecansäure, Omega-Laurinlactam und Caprolactam, besteht.
3. Hülle nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die äußere Schicht aus einer Mischung von Polyamid und/oder Copolyamid und bis zu 25 Gew.-% weiteres Polymeres, bezogen auf die Polymermischung, bevorzugt Polyolefine, besonders bevorzugt Polyethylen, Isomeren oder Polyester, besonders bevorzugt Polybutylenterephthalat, besteht.
4. Hülle nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Polyolefin der mittleren Schicht ein Homopolymer aus Ethylen oder Propylen, ein Mischpolymer aus linearen alpha-Olefinen mit 2 bis 8 C-Atomen oder eine Mischung dieser Polymere ist.
5. Hülle nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Polyolefin aus Mischpolymeren mit Einheiten von Ethylen/Propylen, Ethylen/Propylen/Butylen oder Propylen/Butylen oder aus Mischungen dieser Polymeren besteht.
6. Hülle nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die mittlere Schicht aus einer Mischung des Polyolefins und der haftungsvermittelnden Komponente besteht, wobei die haftungsvermittelnde Komponente einen Anteil von 5 bis 50, insbesondere 10 bis 35 Gew.-%, bezogen auf die Polymermischung, hat.
7. Hülle nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die innere Schicht aus einem oder mehreren teilaromatischen Polyamiden und/oder teilaromatischen Copolyamiden aus aliphatischen Diamineinheiten, bevorzugt mit 4 bis 8 C-Atomen, besonders bevorzugt Caprolactam- und/oder Hexamethyldiamin-Einheiten, und aromatischen Dicarbonsäureeinheiten, besonders bevorzugt Isophthalsäure- und/oder Terephthalsäureeinheiten, und/oder aus linearen aliphatischem Polyamid und/oder aliphatischem Copolyamid aufgebaut ist.
8. Hülle nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die innere Schicht aus einem oder mehreren teilaromatischen Polyamiden und/oder teilaromatischen Copolyamiden aus aromatischen Diamineinheiten, besonders bevorzugt Xylylendiamin- und/oder Phenylendiamin-Einheiten, und aliphatischen Dicarbonsäure-Einheiten, bevorzugt mit 4 bis 10 C-Atomen, besonders bevorzugt Adipinsäure-Einheiten, und/oder linearen aliphatischem Polyamid und/oder aliphatischem Copolyamid, aufgebaut ist.
9. Hülle nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß der gesamte Anteil des teilaromatischen Polyamids und/oder Copolyamids 5 bis 85, insbesondere 10 bis 40 Gew.-%, bezogen auf die Mischung aus teilaromatischen und aliphatischen Polyamiden und Copolyamiden der inneren Schicht, beträgt.
10. Hülle nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die innere Schicht als lineares aliphatisches Polyamid oder Copolyamid eine der in Anspruch 2 genannten Polymeren enthält.
11. Hülle nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß sie aus einer dreischichtigen coextrudierten und biaxial streckorientierten Schlauchfolie besteht, die gegebenenfalls thermofixiert ist.

## EP 0 467 039 B1

12. Hülle nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß ihre Wanddicke 30 bis 50, vorzugsweise 40 bis 50, Mikrometer beträgt, wobei der Anteil der äußeren Schicht 45 bis 80 %, der mittleren Schicht 5 bis 40 % und der inneren Schicht 2 bis 35 % beträgt.

13. Hülle nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß das mit funktionellen Gruppen modifizierte Polyolefinharz ein Pflropolymer, Copolymer oder Terpolymer mit Ethylen- oder Propylen-einheiten sowie Einheiten aus (Meth)acrylsäure, (Meth)acrylsäure-(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)alkylester, Vinylacetat und/oder Maleinsäureanhydrid oder ein gummi-modifiziertes Polyethylen ist.

## 10 Claims

1. Multilayered tubular packaging casing for pasty matter, on a basis of polyamida, characterized in that it is essentially comprised of
  - an outer layer based on aliphatic polyamide, aliphatic copolyamide or of a polymer blend comprising these polymers,
  - a central layer comprising polyolefin, an adhesion-promoting component and optionally a dye or pigment, said adhesion-promoting component being a polyolefin resin modified with functional groups, and
  - an inner layer based on aliphatic and/or partially aromatic copolyamides.
2. Casing as claimed in claim 1, characterized in that the polyamide or copolyamide of the outer layer is comprised of aliphatic dicarboxylic acid units which preferably have 4 to 10 carbon atoms, particularly preferably units of adipic acid, and of aliphatic diamine units which preferably have 4 to 8 carbon atoms, particularly preferably hexamethylene diamine units, and/or of units of omega-aminocarboxylic acids having 6 to 12 carbon atoms or the lactams thereof, particularly preferably 11-amino-undecanoic acid, omega-lauric lactam and caprolactam.
3. Casing as claimed in claim 1 or 2, characterized in that the outer layer is comprised of a blend comprising polyamide and/or copolyamide and up to 25 % by weight, relative to the polymer blend, of a further polymer, preferably a polyolefin, particularly preferably polyethylene, of a ionomer or a polyester, particularly preferably polybutylene terephthalate.
4. Casing as claimed in any of claims 1 to 3, characterized in that the polyolefin of the central layer is comprised of a homopolymer of ethylene or propylene, of a copolymer of linear alpha-olefins having 2 to 8 carbon atoms or of a blend of these polymers.
5. Casing as claimed in claim 4, characterized in that the polyolefin is comprised of copolymers comprising units of ethylene/propylene, ethylene/propylene/butylene or propylene/butylene, or of blends of these polymers.
6. Casing as claimed in any of claims 1 to 5, characterized in that the central layer is comprised of a blend of the polyolefin and the adhesion-promoting component, in which 5 to 50 % by weight, in particular 10 to 35 % by weight, relative to the polymer blend, of the adhesion-promoting component are contained.
7. Casing as claimed in any of claims 1 to 6, characterized in that the inner layer is comprised of one or several partially aromatic polyamides and/or partially aromatic copolyamides comprising aliphatic diamine units, which preferably have 4 to 8 carbon atoms, particularly preferably units of caprolactam and/or hexamethylene diamine, and aromatic dicarboxylic acid units, particularly preferably units of isophthalic and/or terephthalic acid, and/or of linear aliphatic polyamide and/or aliphatic copolyamide.
8. Casing as claimed in any of claims 1 to 6, characterized in that the inner layer is comprised of one or several partially aromatic polyamides and/or partially aromatic copolyamides comprising aromatic diamine units, particularly preferably xylenediamine and/or phenylene diamine units, and of aliphatic dicarboxylic acid units which preferably have 4 to 10 carbon atoms, particularly preferably units of adipic acid, and/or of linear aliphatic polyamide and/or aliphatic copolyamide.

## EP 0 467 039 B1

9. Casing as claimed in any of claims 1 to 8, characterized in that the total amount of the partially aromatic polyamide and/or copolyamide is 5 to 85 % by weight, in particular 10 to 40 % by weight, relative to the blend of partially aromatic and aliphatic polyamides and copolyamides contained in the inner layer.
10. Casing as claimed in any of claims 1 to 9, characterized in that the linear aliphatic polyamide or copolyamide contained in the inner layer is one of the polymers listed in claim 2.
11. Casing as claimed in any of claims 1 to 10, characterized in that it is comprised of a three-layered coextruded and biaxially stretch-oriented tubular film which optionally is heat-set.
12. Casing as claimed in any of claims 1 to 11, characterized in that its wall thickness is from 30 to 60  $\mu\text{m}$ , preferably from 40 to 50  $\mu\text{m}$ , the thickness of the outer layer amounting to 45 to 80 %, the thickness of the central layer amounting to 5 to 40 %, and the thickness of the inner layer amounting to 2 to 35 % of the total thickness.
13. Casing as claimed in any of claims 1 to 12, characterized in that the polyolefin resin modified with functional groups is a graft polymer, a copolymer or a terpolymer comprising ethylene or propylene units and units of (meth)acrylic acid, (meth)acrylid acid-(C<sub>1</sub> to C<sub>6</sub>)alkyl ester, vinyl acetate and/or maleic acid anhydride or is a rubber-modified polyethylene.

## Revendications

1. Enveloppe multicouche de conditionnement en forme de boyau, pour contenu pâteux, à base de polyamide, caractérisée en ce qu'elle est essentiellement constituée
- d'une couche externe à base d'un polyamide aliphetique, d'un copolyamide aliphetique ou d'un mélange de ces polymères,
  - d'une couche centrale qui est constituée d'une polyoléfine, d'un agent favorisant l'adhérence et éventuellement d'un colorant ou de pigments colorés, l'agent favorisant l'adhérence étant une résine polyoléfinique modifiée par des groupes fonctionnels, et
  - d'une couche interne à base de copolyamides aliphatiques et/ou de copolyamides partiellement aromatiques.
2. Enveloppe selon la revendication 1, caractérisée en ce que le polyamide ou copolyamide de la couche externe est constitué de motifs acide dicarboxylique aliphatique, de préférence de ceux ayant de 4 à 10 atomes de carbone, de façon particulièrement préférée de motifs acide adipique, et de motifs diamine aliphatique, de préférence de ceux ayant de 4 à 8 atomes de carbone, en particulier de motifs hexaméthylènediamine, et/ou de motifs d'acides  $\omega$ -amino-carboxyliques ayant de 6 à 12 atomes de carbone ou de leurs lactames, de préférence d'acide 11-amino-undécaneolique, d' $\omega$ -lauro lactame et de caprolactame.
3. Enveloppe selon la revendication 1 ou 2, caractérisée en ce que la couche externe est constituée d'un mélange d'un polyamide et/ou d'un copolyamide et de jusqu'à 25 % en poids d'un autre polymère, par rapport au mélange de polymères, de préférence de polyoléfines, de façon particulièrement préférée de polyéthylène, d'ionomères ou de polyesters, de façon particulièrement préférée de poly(téréphtalate de butylène).
4. Enveloppe selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisée en ce que la polyoléfine de la couche centrale est constituée d'un homopolymère d'éthylène ou de propylène, d'un copolymère d' $\alpha$ -oléfines linéaires ayant de 2 à 8 atomes de carbone, ou d'un mélange de ces polymères.
5. Enveloppe selon la revendication 4, caractérisée en ce que la polyoléfine est constituée de copolymères à motifs éthylène/propylène, éthylène/propylène/butylène ou propylène/butylène, ou de mélanges de ces polymères.
6. Enveloppe selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisée en ce que la couche centrale consiste en un mélange de la polyoléfine et du composant favorisant l'adhérence, qui contient de 5 à 50, en particulier de 10 à 35 % en poids, par rapport au mélange de polymères, du composant favorisant

## EP 0 467 039 B1

l'adhérence.

7. Enveloppe selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisée en ce que la couche interne est constituée d'un ou plusieurs polyamides partiellement aromatiques et/ou copolyamides partiellement aromatiques, à base de motifs diamine aliphatique, ayant de préférence de 4 à 8 atomes de carbone, de façon particulièrement préférée de motifs caprolactame et/ou hexaméthylènediamine, et de motifs acide dicarboxylique aromatique, de façon particulièrement préférée de motifs acide isophthalique et/ou acide téréphthalique, et/ou d'un polyamide aliphatique linéaire et/ou d'un copolyamide aliphatique linéaire.
8. Enveloppe selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisée en ce que la couche interne est constituée d'un ou plusieurs polyamides partiellement aromatiques et/ou copolyamides partiellement aromatiques, à base de motifs diamine aromatique, de façon particulièrement préférée de motifs xylylènediamine et/ou phénylènediamine, et de motifs acide dicarboxylique aliphatique ayant de préférence de 4 à 10 atomes de carbone, de façon particulièrement préférée de motifs acide adipique, et/ou d'un polyamide aliphatique linéaire et/ou d'un copolyamide aliphatique linéaire.
9. Enveloppe selon l'une des revendications 1 à 8, caractérisée en ce que la proportion totale du polyamide et/ou copolyamide partiellement aromatique va de 5 à 85, en particulier de 10 à 40 % en poids, par rapport au mélange de polyamides et copolyamides aliphatiques et partiellement aromatiques de la couche interne.
10. Enveloppe selon l'une des revendications 1 à 8, caractérisée en ce que la couche interne contient, en tant que polyamide ou copolyamide aliphatique linéaire, l'un des polymères mentionnés dans la revendication 2.
11. Enveloppe selon l'une des revendications 1 à 10, caractérisée en ce qu'elle consiste en une pellicule tricoche en forme de boyau, coextrudée et orientée biaxialement par étirage, qui est éventuellement thermofixée.
12. Enveloppe selon l'une des revendications 1 à 11, caractérisée en ce que son épaisseur de paroi va de 30 à 60, de préférence de 40 à 50 µm, la proportion de la couche externe allant de 45 à 90 %, celle de la couche centrale allant de 5 à 40 %, et celle de la couche interne allant de 2 à 35 %.
13. Enveloppe selon l'une des revendications 1 à 12, caractérisée en ce que la résine polyoléfinique modifiée par des groupes fonctionnels est un polymère greffé, un copolymère ou un terpolymère à motifs éthylène ou propylène, ainsi qu'à motifs acide (méth)acrylique, ester alkylique en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> d'acide (méth)acrylique, acétate de vinyle et/ou anhydride maléique, ou un polyéthylène modifié par un caoutchouc.